

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01M 8/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/49530 (43) 国際公開日 1999年9月30日(30.09.99)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01349</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月18日(18.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/71643 1998年3月20日(20.03.98) JP 特願平10/194691 1998年7月9日(09.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号- Osaka, (JP) 鐘紡株式会社(KANEBO, LTD.)(JP/JP) 〒131-0031 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 田尻博幸(TAJIRI, Hiroyuki)[JP/JP] 中川喜照(NAKAGAWA, Yoshiteru)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka, (JP) 山口 賢(YAMAGUCHI, Satoshi)[JP/JP] 〒564-0063 大阪府吹田市江坂町2丁目3番10号801 Osaka, (JP)</p>	<p>吉永直人(YOSHINAGA, Naoto)[JP/JP] 〒534-0016 大阪府大阪市都島区友浜町1丁目5番71号205 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 畝田充生(KUWATA, Mitsuo) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル10階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p>	
<p>(54)Title: SEPARATOR FOR FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 燃料電池用セパレータおよびその製造方法</p> <div data-bbox="581 1360 1169 1560"><p>The diagram is a cross-sectional view of a separator. It consists of a series of rectangular blocks (labeled 1) arranged in a row. Between these blocks are grooves (labeled 2). A layer (labeled 3) is shown on top of the blocks and filling the grooves. The blocks and the layer have a hatched pattern, indicating they are made of a specific material.</p></div> <p>(57) Abstract</p> <p>A separator containing a noncarbon resin and having a volume resistance in the direction of the thickness is 0.15 Ωcm or less and a bending strength of 3 to 20 kgf/mm², and such a separator further having a thermal conductivity in the direction of the thickness is 2 to 60 W/mK. Such a separator can be produced by a method (a) in which a mixture of a resin and an electroconductive agent consisting of a spherical graphite powder or of a graphite powder having an aspect ratio of 2.0 or less is injection-molded or compression-molded or by a method (b) in which a synthetic resin molded piece and an electroconductive member are molded integrally. Therefore, without passing through a carbonizing step and a cutting step, a separator having excellent electrical conductivity, thermal conductivity, mechanical strength, and dimensional precision of groove can be produced by molding.</p> <p style="text-align: center;">BEST AVAILABLE COPY</p>		

(57)要約

非炭素質樹脂を含み、厚み方向の体積抵抗が $0.15\Omega\text{cm}$ 以下、曲げ強度が $3\sim 20\text{kgf/mm}^2$ であるセパレータ、さらには厚み方向の熱伝導率が $2\sim 60\text{W/mK}$ であるセパレータを得る。このセパレータは、(a)樹脂と、球状の黒鉛又はアスペクト比2.0以下の黒鉛粉末で構成された導電剤とを射出成形又は圧縮成形する方法、または(b)成形により合成樹脂成形体と導電部材とを一体化する方法により製造できる。そのため、炭化工程および切削工程を経ることなく、成形により、導電性、熱伝導性、機械強度、溝の寸法精度の高い燃料電池用セパレータを得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明細書

燃料電池用セパレータおよびその製造方法

5

技術分野

本発明は、燃料電池（特に固体高分子型燃料電池）におけるセパレータおよびその製造方法に関する。

背景技術

10 燃料電池、例えば、固体高分子型燃料電池は、固体高分子膜（デュポン社のナフィオン膜やダウケミカル社のダウ膜など）を電解質膜として用い、この電解質膜の両側に、厚み0.1～0.3mm程度のポーラスな黒鉛質ペーパーを設け、このペーパーの表面に電極触媒として白金合金触媒を担持させている。また、前記黒鉛質ペーパーの外側には、ガス流路である溝が形成された厚み1～3mm程度
15 の多孔質黒鉛板と、厚み0.5mm程度の緻密質炭素板である平板セパレータとを順次配設してセルを構成したり、ガス流路である溝が形成された厚み1～3mm程度の緻密質炭素板であるセパレータを配設してセルを構成している。

20 前記平板セパレータには、酸素、水素に対するガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などが要求される。また、溝付きセパレータには、平板セパレータに対する要求性能に加えて、ガス流路の寸法精度が高いことが要求される。

このようなセパレータは、フェノール樹脂及び黒鉛粉末の成形板
25 を炭化又は黒鉛化処理して平板を形成したり、切削加工により、平板の表面に溝を形成することにより製造されている。また、フェノール樹脂に代えて、石油又は石炭系ピッチを用いて同様に製造されている。

しかし、セパレータには厚み方向の高い導電性（例えば、 10^{-1}

～ $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 程度の導電性)が要求される。そのため、前述のように、フェノール樹脂やピッチと黒鉛粉末の成形板を炭化することにより、フェノール樹脂やピッチの導電性の低さを解消する必要がある。すなわち、セパレータの製造には炭化工程が必要であり、未
5 焼成(すなわち非炭素質)の樹脂を含む成形体では、とうてい燃料電池セパレータに供することのできる導電性には達し得ない。しかし、この工程は、炭化後の板の割れなどにより歩留まりが低下すること、炭化後の板の収縮などにより、平板セパレータおよび溝付きセパレータのいずれも切削加工が必要なことなどの理由から、非常
10 にコスト高となる。さらに、炭化工程により、ガスに対する不透過性が損なわれることが多い。

従って、本発明の目的は、炭化工程を経ることなく、ガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などの諸特性に優れる燃料電池用セパレータ(特に固体高分子型燃料電池用セパレー
15 タ)およびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、炭化工程および切削工程を経ることなく、成形により、高い導電性、熱伝導性などの特性に加えて、寸法精度の高い溝(ガス流路)を形成できる燃料電池用セパレータ(特に固体高分子型燃料電池用セパレータ)の製造方法を提供することにあ
20 る。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、非炭素質の樹脂(特に樹脂と特定の導電剤との組合わせ)で構成したり、
25 樹脂成形体と導電部材とを組合わせて成形すると、炭化工程および切削工程を経ることなく、性能の高いセパレータが得られることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の燃料電池用セパレータ(特に固体高分子型燃料電池用合成樹脂複合セパレータ)は、非炭素質の樹脂を含み、厚

み方向の体積抵抗が $0.15\Omega\text{cm}$ 以下、曲げ強度が $3\sim 20\text{kgf/mm}^2$ である。セパレータの厚み方向の熱伝導率は $2\sim 60\text{W/mK}$ 程度であってもよい。このようなセパレータには、(a) 非炭素質樹脂と、球状の黒鉛、アスペクト比 2.0 以下の黒鉛粉末および導電性カーボンブラックから選択された少なくとも一種の導電剤とで構成された、合成樹脂複合材料を成形したセパレータが含まれる。さらに、セパレータには(b) 合成樹脂成形体と、この成形体と一体化した導電部材とで構成されたセパレータが含まれる。セパレータ(b)は、前記セパレータ(a)のような特性を有していてもよい。前記セパレータ(a)は、射出成形又は圧縮成形により製造でき、前記セパレータ(b)は、成形により合成樹脂成形体と導電部材とを一体化することにより製造できる。

「非炭素質の樹脂」とは、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂から選択された樹脂を意味し、例えば、 700°C 以下（特に 500°C 以下）の温度で熱処理された非炭素質樹脂が含まれ、 700°C 以上（特に 500°C 以上）の温度で焼成した炭化又は黒鉛化樹脂は含まれない。

合成樹脂成形体とは非炭素質樹脂の成形体、あるいは非炭素質樹脂と導電剤、および必要により炭素繊維などで構成した成形体のことである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の燃料電池用セパレータの一例を示す概略断面図である。図2は、本発明の燃料電池用セパレータの他の例を示す概略断面図である。図3は、本発明の燃料電池用セパレータのさらに他の例を示す概略断面図である。図4は、本発明の燃料電池用セパレータの別の例を示す概略断面図である。図5は、本発明の燃料電池用セパレータのさらに別の例を示す概略断面図である。図6は、本発明の燃料電池用セパレータの他の例を示す概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の燃料電池用セバレータは、炭化又は黒鉛化工程を経ることなく、厚み方向の体積抵抗が小さく、曲げ強度が高いという特色がある。セバレータの厚さ方向の体積抵抗は、 $0.15 \Omega \text{ cm}$ 以下
5 (例えば、 $0.00001 \sim 0.15 \Omega \text{ cm}$)、好ましくは $0.0001 \sim 0.1 \Omega \text{ cm}$ 、さらに好ましくは $0.001 \sim 0.08 \Omega \text{ cm}$ 程度である。曲げ強度は、 $3 \sim 20 \text{ kg f/mm}^2$ 、好ましくは $5 \sim 20 \text{ kg f/mm}^2$ 、さらに好ましくは $10 \sim 20 \text{ kg f/mm}^2$ 程度である。

- 10 さらに、セバレータの厚み方向の熱伝導率は、 $2 \sim 60 \text{ W/mK}$ 、好ましくは $3 \sim 60 \text{ W/mK}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 60 \text{ W/mK}$ 程度である。

- また、セバレータの厚みは、例えば、 $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.8 \sim 2.5 \text{ mm}$ 程度であり、嵩密度は、ガス遮断性を損なわ
15 ない範囲、例えば、 $1.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 程度である。

- 燃料電池用セバレータのうちセバレータ(a)および(b)は、未焼成(未炭化および未黒鉛化)であり、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一種の樹脂(バインダー)である非炭素質樹脂で構成される。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェ
20 ノール樹脂、コブナ樹脂(芳香族アルデヒドと芳香族化合物との反応により得られる樹脂)、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アミノ樹脂(メラミン樹脂、尿素樹脂など)、不飽和ポリエステル樹脂などが例示できる。これらの熱硬化性樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- 25 これらの熱硬化性樹脂のうち、フェノール樹脂は、耐熱性、耐酸性、強度、耐熱水性、コストの点で優れている。フェノール樹脂には、通常のレゾール樹脂、ノボラック樹脂、フェノール類とアルデヒド類との特定の反応により生成するフェノール樹脂、及びフェノール類とアルデヒド類と含窒素化合物との反応により生成するフェ

ノール樹脂（共重合フェノール樹脂）も含まれる。

上記のフェノール類とアルデヒド類との特定の反応により得られるフェノール樹脂およびその製造方法は、特公昭62-30211号公報に開示されており、(1) 塩酸（HCl）濃度5～28重量%、
5 ホルムアルデヒド（HCHO）濃度3～25重量%であり、かつ塩酸とホルムアルデヒドとの合計濃度15～40重量%である塩酸－ホルムアルデヒド浴に、(2) フェノール類を特定の割合に維持して接触させ、(3) この接触によりフェノール類の白濁を生成させ、その後、粒状ないし粉末状の固形物を形成するように前記接触を行い、
10 この接触の間、反応系内の温度を45℃以下に維持することにより粒状ないし粉末状樹脂を得ることができる。樹脂の固形物は反応混合液から分離し、水洗し、アルカリ水溶液（アルカリ金属水酸化物、アンモニアなどの塩基を含有する水溶液）で中和してもよい。

前記フェノール類には、フェノール、メタクレゾール、他のフェ
15 ノール類（o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、ビスフェノールA、o-、m-又はp-C₂₋₄アルキルフェノール、p-フェニルフェノール、キシレノール、ハイドロキノン、レゾルシンなど）などが含まれる。

得られたフェノール樹脂は、(1) 実質的に炭素、水素及び酸素原子
20 子で構成されており、(2) メチレン基、メチロール基、並びに3官能性のフェノール類残基を主たる結合単位として含有しており、3官能性のフェノール類残基は、2、4および6-位の一箇所でメチレン基と結合し、少なくとも他の1箇所でメチレン基及び／又はメチロール基と結合している。また、(3) KBr錠剤法による赤外線
25 吸収スペクトルにおいて、1600 cm⁻¹（ベンゼンに帰属する吸収ピーク）での吸収強度をD₁₆₀₀とし、990～1015 cm⁻¹（メチロール基に帰属する吸収ピーク）での最大吸収強度をD₉₉₀₋₁₀₁₅、890 cm⁻¹（ベンゼン核の孤立水素原子の吸収ピーク）での吸収強度をD₈₉₀としたとき、D₉₉₀₋₁₀₁₅/D₁₆₀₀=0.2～9.0（好

ましくは0.2~5、さらに好ましくは0.3~4)程度、 $D_{890}/D_{1600}=0.09\sim 1.0$ (好ましくは0.1~0.9、さらに好ましくは0.12~0.8)である。

さらに、前記粉粒状のフェノール樹脂は、(A)平均粒径0.1~
5 150 μm の球状一次粒子および二次凝集物を含有し、(B)少なくとも全体の50重量%が100タイラーメッシュ篩を通過可能な大きさであり、(C)液体クロマトグラフィーによる遊離フェノール含有量は50~500 ppm(好ましくは400 ppm以下、さらに好ましくは300 ppm以下)である。

10 前記樹脂のメタノールに対する溶解度は20重量%以上(好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上)である。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂(ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体など)、ポリエステル系樹脂(ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタ
15 レート又はこれらのコポリエステル、ポリアリレートなど)、ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂など)、ポリスチレン系樹脂(スチレンなどのスチレン系単量体の単独又は共重合体など)、アクリル系樹脂(メタクリル酸メチルなどのアクリル系単量体の単独又は共重合体など)、ポリアミド樹脂(ポ
20 リアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610など)、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン系樹脂(ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂など)などが例示できる。これらの熱可塑性樹脂も単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

25 導電剤としては、球状の黒鉛、アスペクト比2.0以下の黒鉛粉末および導電性カーボンプラック(ファーンズブラックなど)から選択された少なくとも一種が使用できる。

球状の黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズの黒鉛化品、球状化された天然及び人造黒鉛、フリュートコークス、ギルソナイ

トコークスなどがあげられる。

例えば、メソカーボンマイクロビーズ（以下、MCMBと称する）は、高度に結晶が配向し、黒鉛類似の構造を有する球状体（メソフェーズ小球体）である。球形のMCMBの平均粒径は、通常、5～50 μm （例えば、5～25 μm ）、好ましくは10～40 μm （例えば、10～25 μm ）、特に10～30 μm 程度である。MCMBは、コールタール、コールタールピッチ、重質油などの歴青物を300～500℃程度で加熱することにより生成する。このようなMCMBの製造方法は、例えば、特公平1-27968号公報、特開平1-242691号公報などに記載されている。MCMBの黒鉛化品とは、通常の方法でMCMBを黒鉛化したものである。

黒鉛粉末としては、アスペクト比2.0以下（1～2.0）の天然及び人造黒鉛粉末などが含まれ、黒鉛粉末の平均粒径は、例えば、2～35 μm 、好ましくは5～30 μm 程度である。人造黒鉛粉は、石油コークスなどを原料とし、成形、焼成し、さらに2000℃以上の高温で黒鉛化することにより得られる。

このようなMCMBの黒鉛化品及び／又は黒鉛粉末を用いると、セパレータに導電性を有効に付与できる。また、導電剤の形状が球形又はアスペクト比2.0以下であるため、樹脂に対する導電性成分の構成比率を高くできるだけでなく、成形時の内部応力が緩和され、応力ひずみが残存しにくくなり、セパレータに反りや変形が生じにくい。

樹脂と導電剤との割合は、導電性、機械的強度や熱伝導性などを損なわない範囲、例えば、前者／後者＝20／80～50／50（重量比）、好ましくは20／80～40／60（重量比）、さらに好ましくは20／80～35／65（重量比）、特に20／80～30／70（重量比）程度の範囲から選択できる。導電剤の含有量が50重量％未満であると、導電性及び熱伝導性が低下し、80重量％を越えると曲げ強度が低下し、ガス透過率も大きくなる。

前記樹脂および導電剤で構成された複合材は、さらに炭素繊維を含んでいてもよい。炭素繊維の種類は制限されず、石油系又は石炭系のピッチ系炭素繊維、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール樹脂系炭素繊維などが使用できる。炭素繊維の平均繊維径は、例えば、0.5～50 μm 、好ましくは1～30 μm 、さらに好ましくは5～20 μm の範囲から選択できる。炭素繊維の平均繊維長は、適当に選択でき、例えば、10 μm ～5 mm、好ましくは20 μm ～3 mm程度である。炭素繊維の使用量は、セバレータを構成する複合材全体の1～10重量%程度の範囲から選択できる。炭素繊維の含有量が10重量%を超えると気密性が低下し、ガス透過率が大きくなる。

このように、樹脂、導電剤及び必要により炭素繊維などで構成された合成樹脂複合材料には、必要に応じて、カップリング剤、離型剤、滑剤、可塑剤、硬化剤、硬化助剤、安定剤などを適宜配合してもよい。

このようなセバレータ(a)は、複合材に対する慣用の成形法、例えば、射出成形又は圧縮成形により製造できる。射出成形では、前記樹脂、導電剤、および必要により炭素繊維で構成された複合材成分を熔融混練し（必要によりペレットを調製して熔融混練し）、所定の金型に射出成形することにより平板状セバレータを製造できる。例えば、熱硬化性樹脂を用いる場合、圧縮成形では、例えば、圧力20～1000 kg/cm^2 、温度100～300℃程度で、前記複合材成分を金型内で加熱して加圧成形することにより平板状セバレータを製造できる。

25 燃料電池用セバレータのうちセバレータ(b)は、合成樹脂成形体と、この成形体と一体化した導電部材とで構成されている。前記合成樹脂成形体は、前記樹脂単独で形成してもよく、前記セバレータ(a)と同様に、樹脂、導電剤、および必要により炭素繊維などで構成された合成樹脂複合材料（導電性複合材）で形成してもよい。

前記セパレータ (b) において、導電部材の種類や形態は特に制限されず、被膜 (導電性塗膜など)、繊維状導電部材 (金属繊維、炭素繊維などの導電性繊維やこれらのストランドなど)、薄膜状導電部材 (導電性フィルムやシート、金属箔など)、平板状導電部材 (金属板など)、棒状導電部材 (金属ロッドやピンなど) などであってよい。導電部材の体積抵抗は、例えば、 $10^{-5} \sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 程度であってよい。導電部材としては、金属、例えば、アルミニウム、銅、金、銀、白金などが挙げられる。

前記セパレータ (b) には、種々の態様、例えば、(b-1) 合成樹脂成形体の少なくとも片面が、導電部材で被覆されている燃料電池用セパレータ、(b-2) 合成樹脂成形体の少なくとも片面又は内部に、密着又は埋設した導電部材を有する燃料電池用セパレータなどが含まれる。前者のセパレータ (b-1) では、導電部材は導電性被膜や薄膜状導電部材である場合が多く、後者のセパレータ (b-2) では、導電部材は平板状導電部材や棒状導電部材である場合が多く、導電部材は少なくとも部分的に合成樹脂成形体に埋設してもよい。

本発明の方法において、前記燃料電池用セパレータ (b) は、成形により合成樹脂成形体と導電部材とを一体化することにより製造できる。より具体的には、キャビティを有する平板状金型 (雌型) と、前記キャビティに対応し、かつ凹凸部を有する金型 (雄型又はコア) とを備えた圧縮成形機を用いて成形する際、金型のうち成形体の少なくとも片面 (片面又は両面) に対応する部位に導電部材 (導電性シートなど) を配設する工程と、合成樹脂又は前記複合剤を金型に入れて加圧する工程とを経ることにより、少なくとも片面が導電部材で被覆されたセパレータ又は少なくとも片面に導電部材が密着して一体化したセパレータを製造できる。導電部材は金型に対して剥離可能に配設すればよく、必要により接着剤を用いて配設 (又は密着) してもよい。また、導電部材は、金型のキャビティ側及び／又はコア側に配設できる。

また、導電部材の配設に代えて、金型のうち成形体の少なくとも片面（片面又は両面）に対応する部位に導電部材（導電性樹脂組成物など）を塗布する工程を採用し、キャビティに合成樹脂又は前記複合材を入れて加圧する工程を経ることにより燃料電池用セパレータを製造することもできる。導電性樹脂組成物は導電性塗料などの形態であってもよく、金型のキャビティ側及び／又はコア側に剥離可能に塗布してもよい。

さらに、金型のうち成形体の少なくとも片面又は内部に対応する部位に導電部材（導電性金属板など）を予めセットする工程と、キャビティに合成樹脂又は前記複合材を充填し、導電部材（金属板など）と一体化する工程とを経ることにより、導電部材が成形体の片面又は内部で一体化した燃料電池用セパレータを製造できる。

これらの方法では、セパレータ自体に導電性がない又は不足している場合でも、触媒を担持したポラスな黒鉛質ペーパーに接触するセパレータ面側又はその反対面を含めた両面のみを高導電化することにより、触媒相での電子の授受をポラスな黒鉛質ペーパーを通じてセパレータ面でスムーズに行なうことができる。さらに、合成樹脂に代えて、導電性を付与した樹脂組成物（前記導電性複合材）を用いると、セパレータの電氣的抵抗をさらに低減できる。

加圧成形は、樹脂の種類などに応じて、慣用の方法、例えば、熱硬化性樹脂を用いる場合、圧力 $20 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ 、温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度で行うことができる。また、加圧成形には、圧縮成形法、トランスファ成形法などが利用でき、これらの成形法にインサート成形法も適用できる。

さらに、セパレータの厚み方向の導電性を高めるため、金型のキャビティ側及びコア側の少なくとも一方（通常、キャビティ側）に導電部材を配して金型に合成樹脂又は前記複合材を入れ、金型のキャビティ側及びコア側の一方（通常、コア側）に、導電性インサート（インサートピン、インサート板など）を他方（通常、キャビテ

11

ィ側)に向けて配して加圧成形し、導電性インサートをセパレータの厚み方向に埋設してもよい。

図1は、本発明の燃料電池用セパレータの一例を示す概略断面図である。この例では、燃料電池用セパレータは、断面凹凸状の導電性金属箔3と、この導電性金属箔の複数の凹部に所定間隔をおいて起立した導電性インサートピン2とを備えており、導電性金属箔3及び導電性インサートピン2は、樹脂成形体1と一体化している。導電性インサートピン2の一方の端面は導電性金属箔3と導通しているととともに、他方の端面は樹脂成形体1の平坦面で露呈している。

10 このような燃料電池用セパレータは、金型のコア側の凹凸溝に沿わせて導電性金属箔(アルミニウム箔、白金箔など)3を断面凹凸状に仮止めし、複数の導電性インサートピン(アルミニウム製インサートピンなど)2を金型のコア側の複数の凸部に所定間隔をおいて起立させて挿入し、樹脂1を金型に入れて成形することにより得ることができる。前記樹脂1は、熱硬化性樹脂でも熱可塑性樹脂でもよく、代表的にはフェノール樹脂が挙げられる。成形は、金型のキャビティ側又はコア側のいずれか一方に導電性金属箔(アルミニウム箔、白金箔など)3が存在する状態で樹脂1を充填した後、加圧成形することにより行うことができる。導電性インサートピン(アルミニウム製インサートピン)2は、厚み方向の導電性を付与するため、導電性金属箔3に接触してセパレータの厚み方向に挿入することができる。

15

20

図2は、本発明の燃料電池用セパレータの他の例を示す概略断面図である。この燃料電池用セパレータは、前記図1に示すセパレータにおいて、断面凹凸状の導電性金属箔3と反対側の面に、シート状の導電性金属箔3が位置し、導電性インサートピン2の両端面は、両面の導電性金属箔3と接触しており、両面の導電性金属箔3及び導電性インサートピン2は、樹脂成形体1と一体化している。このような燃料電池用セパレータは、金型のコア側およびキャビティ側

25

に、それぞれ、断面凹凸状の導電性金属箔とシート状の導電性金属箔（アルミニウム箔、白金箔など）3を固定し、アルミニウム製インサートピン2をコアの凸部に挿入し、樹脂1を入れて成形することにより得ることができる。導電性金属箔3は成形に伴ってセパレータの両面に一体化できる。

図3は、本発明の燃料電池用セパレータのさらに他の例を示す概略断面図である。この燃料電池用セパレータは、一方の面に凹凸溝が形成された板状の樹脂成形体1と、この樹脂成形体の凹凸面に形成された導電性塗料4と、この導電性塗料と接触して厚み方向に延びる導電性インサートピン2とで構成されており、樹脂成形体1と導電性塗料4と導電性インサートピン2は一体化している。また、導電性インサートピン2は樹脂成形体1の隣接する凹溝にそれぞれ配されている。導電性インサートピン2の一方の端面は、導電性塗料4と接触して樹脂成形体1の隣接する凹溝の底部に配され、インサートピンの2の端面は、樹脂成形体1の平坦面で露呈している。このような燃料電池用セパレータは、金型のコア側に、刷毛塗りなどの方法で導電性塗料（藤倉化成（株）製、商品名ドータイトなど）4を剥離可能に塗布し、複数の導電性インサートピン（アルミニウム製インサートピン）2を厚み方向に挿入し、樹脂1を入れて成形することにより得ることができる。なお、成形は、コアの凹凸溝に沿わせて導電性金属箔を固定することに代えて、コアの凹凸溝に導電性塗料を塗布する以外、図1の燃料電池用セパレータと同様にして得ることができる。また、金型内に導電性インサートピン2を起立させて、一方の面に凹凸溝を有する樹脂成形体1を成形し、得られた樹脂成形体1の凹凸面に導電性塗料4を塗布することにより、前記構造の燃料電池用セパレータを得ることもできる。

図4は、本発明の燃料電池用セパレータの別の例を示す概略断面図である。この燃料電池用セパレータは、図3に示す燃料電池用セパレータにおいて、一方の面に凹凸溝を有する樹脂成形体1と、こ

の樹脂成形体の両面に形成された導電性塗料 4 と、両面の導電性塗料と接触し、かつ軸が厚み方向に延びる導電性インサートピン 2 とを備えている。このような両面に導電性が付与された燃料電池用セパレータは、金型のキャビティ側及びコア側に、導電性塗料（ドー
5 タイトなど）4 を剥離可能に塗布し、複数の導電性インサートピンを金型内で起立させて挿入し、樹脂 1 を入れて成形する方法、金型内に導電性インサートピン 2 を起立させて、一方の面に凹凸溝を有する樹脂成形体 1 を成形し、得られた樹脂成形体 1 の両面に導電性塗料 4 を塗布する方法により得ることができる。

10 図 5 は、本発明の燃料電池用セパレータのさらに別の例を示す概略断面図である。この燃料電池用セパレータは、一方の面に凹凸溝が形成された導電性樹脂成形体 5 と、この成形体の平坦面に一体化した導電性板材（アルミニウム板など）6 とで構成されている。この
15 ような構造のセパレータは、金型のキャビティ側に導電性板材（アルミニウム板など）6 を仮止めし、金型内に導電性樹脂 5 を入れて、成形することにより得ることができる。導電性樹脂 5 を構成する樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも使用でき、代表的には、フェノール樹脂が挙げられる。成形は、金型に導電性板
20 材 6 を配して、導電性樹脂 5 を金型内に充填し、加圧成形することにより行うことができる。

図 6 は、本発明の燃料電池用セパレータの他の例を示す概略断面図である。このセパレータは、厚み方向の導電性を高めるため、導電性樹脂成形体 5 の導電性板材 6 と接触して導電性インサートピン 2 が他方の凹凸面に厚み方向に延びている点を除いて、図 5 に示す
25 セパレータと同様の構造を有している。このような構造のセパレータは、金型のキャビティ側に導電性板材（アルミニウム板など）6 を仮止めし、コア側の凸部に複数の導電性インサートピン（アルミニウム製インサートピンなど）2 を挿入し、金型内に導電性樹脂 5 を入れて、加圧成形することにより得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明の方法では、炭化又は黒鉛化工程及び切削工程を経ることなく、成形により高い性能のセパレータを製造できる。そのため、
5 金型としてキャビティ側及びコア側のうち少なくとも一方（特にコア側）に連続した凸部（突条）又は溝を形成した金型を用いることにより、溝付きセパレータを高い精度で得ることができる。

さらに、本発明のセパレータは、炭化工程あるいは切削工程を経ることなく、ガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐
10 酸性などの諸特性に優れ、燃料電池、特に固体高分子膜を電解質膜とする固体高分子型燃料電池用セパレータとして有用である。特にフェノール樹脂を用いた場合には、耐熱性、耐酸性、強度、耐熱水性、コストの点で優れている。本発明の方法では、炭化工程および
15 切削工程を経ることなく、成形により、高い導電性、熱伝導性などの特性に加えて、寸法精度の高い溝（ガス流路）を形成できる。そのため、本発明は、燃料電池用セパレータ（特に固体高分子膜を電解質膜とする固体高分子型燃料電池用セパレータ）に有効に適用できる。

20 実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例及び比較例において、種々物性の測定は常法に基いて行った。表面状態は、熟練者が目視により判定した。

25 実施例 1 ～ 5

フェノール樹脂（鐘紡（株）製：ベルパール S 8 9 0）と M C M B の黒鉛化品（大阪瓦斯（株）製、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ および $25\ \mu\text{m}$ ）又は人造黒鉛粉（中越黒鉛（株）製、R A 1 5、アスペクト比 1. 3、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）とを表 1 に示す配合（重量部比で 3 3、

3 : 66.7 又は 25.0 : 75.0) でミキサーを用い 10 分間乾式混合した。この粉末混合物を金型に投入し、成形圧力 50 kg/cm²、160℃×20 分間の条件で成形した。なお、実施例 5 では炭素繊維 (株) ドナック製、ドナカーボ S、平均繊維長 3 mm) を全体 100 重量部当たり 2 重量部併用した。その結果を表 1 に示す。

比較例 1

MCMB の黒鉛化品に代えて、アスペクト比 2 を越える土壌黒鉛粉 (日本黒鉛工業 (株) 製 : CP, アスペクト比 2.5, 平均粒径 5 μm) を用い、実施例 1 と同様にして成形した。

表 1

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	1
ペルハール S890	33.3	33.3	25.0	25.0	23.0	33.3
15 MCMB 黒鉛化品 (10 μm)	66.7		75.0			
MCMB 黒鉛化品 (25 μm)		66.7			75.0	
人造黒鉛粉末 (5 μm)				75.0		
土壌黒鉛粉末						66.7
炭素繊維 トナカーボ S (3mm)					2.0	
厚み (mm)	1.05	1.08	1.31	1.63	1.02	1.10
嵩密度 (g/cm ³)	1.78	1.77	1.85	1.82	1.88	1.80
20 厚み方向体積抵抗率 (Ω cm)	0.08	0.09	0.04	0.04	0.05	0.27
曲げ強度 (kg/mm ²)	8.2	7.5	8.8	6.7	8.2	4.6
厚み方向熱伝導率 (W/mK)	3.5	4.2	5.5	7.2	6.0	0.5
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	凹凸有り

実施例 6 ~ 9

25 ポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE 樹脂, 三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製 : ユピエース NX-7000N) と MCMB の黒鉛化品 (大阪瓦斯 (株) 製, 平均粒径 10 μm および 25 μm) 又は人造黒鉛粉 (中越黒鉛 (株) 製, RA15, アスペクト比 1.3, 平均粒径 5 μm) を表 2 に示す配合 (重量部比で 25 : 7

5又は22.2:77.8)でミキサーを用い10分間乾式混合した。この粉末混合物を押出し成型機に供給してペレットを調製した。調製したペレットを用い、射出成形により、平板を成形した。その結果を表2に示す。

5 比較例2

MCMBの黒鉛化品に代えて、アスペクト比2を越える土壤黒鉛粉(日本黒鉛工業(株)製:CP,アスペクト比2.5,平均粒径 $5\mu\text{m}$)を用い、実施例6と同様にして成形した。微密な成形体は得られなかった。

10

表2

	実施例				比較例
	6	7	8	9	2
PPE樹脂	25.0	25.0	22.2	22.2	25.0
MCMB黒鉛化品($10\mu\text{m}$)	75.0		77.8		
MCMB黒鉛化品($25\mu\text{m}$)		75.0			
15 人造黒鉛粉末($5\mu\text{m}$)				77.8	
土壤黒鉛粉末					75.0
厚み(mm)	2.01	2.20	1.81	1.86	緻密な成形体は得られなかった
嵩密度(g/cm^3)	1.80	1.83	1.85	1.84	
厚み方向体積抵抗率(Ωcm)	0.06	0.05	0.02	0.01	
曲げ強度(kg/mm^2)	7.2	7.6	6.4	6.8	
厚み方向熱伝導率(W/mK)	6.2	5.4	10.0	4.8	
表面状態	良好	良好	良好	良好	凹凸有り

20 実施例10~11

アルミニウム箔(厚み $30\mu\text{m}$)あるいは白金箔(厚み $30\mu\text{m}$)を平板金型のキャビティ側又は両側に少量の接着剤でセットし、厚み方向の導電性を付与するため、コア側に複数のアルミニウム製インサートピン($2\text{mm}\phi\times 1.5\text{mm}\times 4$ 本)を厚み方向に挿入した後、金型内に実施例1~4で用いたフェノール樹脂(鐘紡(株)製:ベルパールS890)のみを入れ、実施例1~5と同様の成形条件で成形した。その結果を表3に示す。

25

実施例12~13

導電性塗料(藤倉化成(株)製,ドータイト)をコア側に刷毛塗

りするとともに、厚み方向の導電性を付与するため、キャビティ側に複数の凸部（ピン）を有するアルミニウム製インサート板（厚み 1.0 mm）を挿入し、固定した後、金型内に実施例 1～4 で用いたフェノール樹脂（鐘紡（株）製：ベルパール S 8 9 0）のみを入れ、実施例 1～5 と同様の成形条件で成形した。その結果を表 3 に示す。

比較例 3

アルミニウム製インサート（導電部材）を用いることなく、フェノール樹脂（鐘紡（株）製：ベルパール S 8 9 0）のみを入れ、実施例 10～13 と同様の条件で成形した。

表 3

	実施例				比較例
	10	11	12	13	3
導電部材	アルミ箔	白金箔	ドータイ	ドータイ	—
コア側		白金箔		ドータイ	—
厚み (mm)	2.02	1.86	1.31	1.63	2.02
嵩密度 (g/cm ³)	1.21	1.36	1.85	1.82	1.25
厚み方向体積抵抗率 (Ω cm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	10 ¹⁴
曲げ強度 (kg/mm ²)	15	14	14	15	15
見掛けの厚み方向熱伝導率 (W/mK)	4.5	3.9	5.2	4.2	0.5
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好

実施例 14～17

予め、金型のキャビティ側にアルミニウム板（厚み 0.5 mm）を挿入し、固定した後、実施例 1～4 の粉末混合物（複合材）を同様の方法で充填し、複数の連続した凸部が平行に形成されたコアを用いて成形し、溝が形成されたセパレータを得た。結果を表 4 に示す。

表 4

	実施例			
	14	15	16	17
ベルパール S890	33.3	33.3	25.0	25.0
MCMB 黒鉛化品 (10 μ m)	66.7		75.0	
MCMB 黒鉛化品 (25 μ m)		66.7		
人造黒鉛粉末 (5 μ m)				75.0
アルミニウム板	キャビティ側 挿入	キャビティ側 挿入	キャビティ側 挿入	キャビティ側 挿入
厚み (mm)	1.08	1.28	1.35	1.43
嵩密度 (g/cm ³)	1.85	1.86	1.90	1.82
厚み方向体積抵抗率 (Ω cm)	0.04	0.096	0.015	0.02
曲げ強度 (kg/mm ²)	16.2	13.6	6.8	10.2
見掛けの厚み方向熱伝導率 (W/mK)	4.0	4.2	6.0	4.5
表面状態	良好	良好	良好	良好

実施例 18

フェノール樹脂（鐘紡（株）製：ベルパール S890）33.3重量部とMCMBの黒鉛化品（大阪瓦斯（株）製，平均粒径10 μ m）50.0重量部と人造黒鉛粉（中越黒鉛（株）製，RA15，アスペクト比1.3，平均粒径5 μ m）16.7重量部とを用いる以外、実施例1と同様にして成形体を得た。この成形体の厚みは1.20mm、嵩密度は1.82 g/cm³、厚み方向体積抵抗率は0.07 Ω cm、曲げ強度は9.2 kg/mm²、見掛けの厚み方向熱伝導率は6.0 W/mk、表面状態は良好であった。

実施例 19

フェノール樹脂（鐘紡（株）製：ベルパール S890）25.0重量部とMCMBの黒鉛化品（大阪瓦斯（株）製，平均粒径10 μ m）70.0重量部とファーンズブラック（旭カーボン（株）製，平均粒径16 μ m）5.0重量部とを用いる以外、実施例1と同様にして成形体を得た。この成形体の厚みは1.22mm、嵩密度は1.85 g/cm³、厚み方向体積抵抗率は0.04 Ω cm、曲げ強度は8.6 kg/mm²、見掛けの厚み方向熱伝導率は7.0 W/mk、表面状態は良好であった。

請求の範囲

1. 非炭素質の樹脂を含み、厚み方向の体積抵抗が0.15 $\Omega \text{ cm}$ 以下であり、曲げ強度が3～20 kg f/mm^2 である
5 燃料電池用セパレータ。
2. 厚み方向の熱伝導率が2～60 W/mK である請求項1記載の燃料電池用セパレータ。
3. 熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一種の非炭素質樹脂と、球状の黒鉛、アスペクト比2.0
10 以下の黒鉛粉末および導電性カーボンブラックから選択された少なくとも一種の導電剤とから構成されている請求項1又は2記載の燃料電池用セパレータ。
4. 熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である請求項1～3のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。
- 15 5. フェノール樹脂が、(i)メチレン基、メチロール基、並びに3官能性のフェノール類残基を主たる結合単位として含有しており、(ii)KBr錠剤法による赤外線吸収スペクトルにおいて、1600 cm^{-1} での吸収強度を D_{1600} とし、990～1015 cm^{-1} での最大吸収強度を $D_{990-1015}$ とし、890 cm^{-1} での吸収強度を D_{890} としたとき、 $D_{990-1015}/D_{1600}=0.2\sim9.0$ 、 $D_{890}/D_{1600}=0.09\sim1.0$ であり、(iii)液体クロマトグラフィーによる遊離フェノール含有量が50～500 ppm である請求項1
20 ～4のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。
6. 球状の黒鉛が、平均粒径5～50 μm のメソカーボンマイクロビーズである請求項1～5のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。
7. 黒鉛粉末が、アスペクト比1～2の天然又は人造黒鉛粉末である請求項1～6のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。

8. 樹脂と導電剤との割合が、前者／後者＝20／80～50／50（重量比）である請求項1～7のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。

5 9. さらに炭素繊維を含む請求項1～8のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。

10 10. 炭素繊維が、平均繊維径0.5～50μm及び平均繊維長10μm～5mmを有する請求項1～9のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。

11. 炭素繊維の含有量が、非炭素質の樹脂で構成されている複合材全体に対して1～10重量％である請求項1～10のいずれかの項に記載のセパレータ。

12. 射出成形又は圧縮成形により請求項1～11のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータを製造する方法。

13. 非炭素質の樹脂を含む合成樹脂成形体と、この成形体と一体化した導電部材とで構成されている請求項1～11のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。

14. 合成樹脂成形体と、この成形体と一体化した導電部材とで構成されている燃料電池用セパレータ。

15 15. 導電部材の形態が、被膜状、薄膜状、繊維状、平板状又は棒状である請求項13又は14記載の燃料電池用セパレータ。

16. 合成樹脂成形体の少なくとも片面が、導電部材で被覆されている請求項13～15のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。

25 17. 合成樹脂成形体の少なくとも片面又は内部に導電部材を有する請求項13～16のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータ。

18. 合成樹脂成形体と導電部材とを一体化する請求項13～17のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータの製造方

法。

19. 金型のうち成形体の少なくとも片面に対応する部位に導電性シートを配設する工程と、合成樹脂を入れて加圧する工程とで構成されている請求項18記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

20. 金型のうち成形体の少なくとも片面に対応する部位に導電性樹脂組成物を塗布する工程と、合成樹脂を入れて加圧する工程とで構成されている請求項18又は19記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

21. 金型のうち成形体の少なくとも片面又は内部に対応する部位に導電部材を予めセットする工程と、合成樹脂を充填し、前記導電部材と一体化する工程とで構成されている請求項18～20のいずれかの項に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

22. 請求項1～11及び13～17のいずれかの項に記載のセパレータを備えている燃料電池。

1/2

図 1

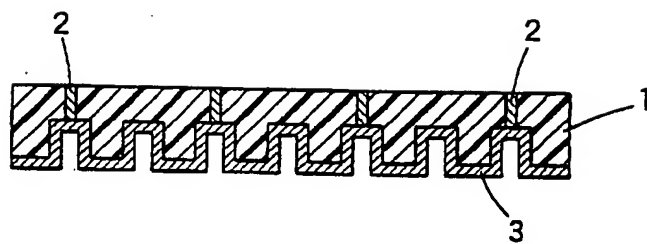


図 2

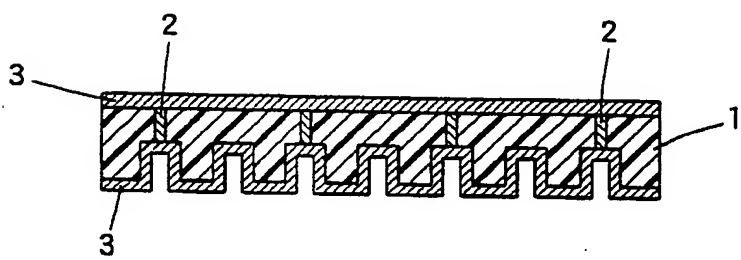


図 3

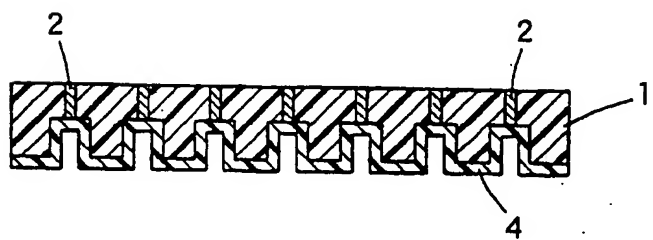


図 4

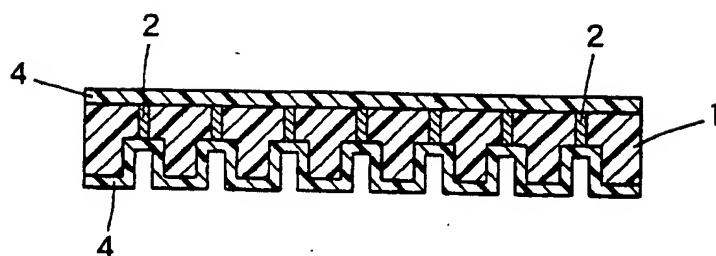


図 5

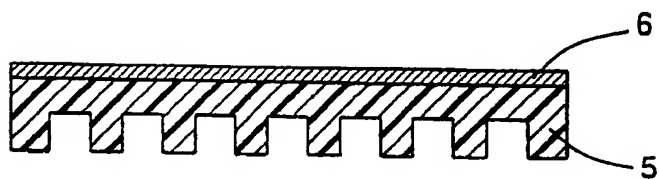
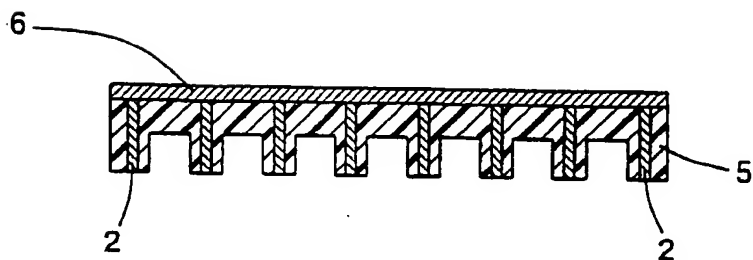


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁶ H01M8/02														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED														
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁶ H01M8/02														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	JP, 60-246568, A (K.K. Fuji Denki Sogo Kenkyusho), 6 December, 1985 (06. 12. 85), Claims ; Table 1 (Family: none)	1-2, 4, 8, 12 3, 5-7, 9-11												
X Y	JP, 59-213610, A (Showa Denko K.K.), 3 December, 1984 (03. 12. 84), Claims ; page 2, upper left column, line 13 to lower left column, line 15 ; page 3, upper right column, line 12 to lower left column, line 18 (Family: none)	1-2, 4, 7-8, 12 3, 5-6, 9-11												
X Y	JP, 62-260709, A (Kawasaki Steel Corp.), 13 November, 1987 (13. 11. 87), Claims ; page 2, upper left column, line 3 to 10 ; page 2, lower right column, line 11 to page 3, upper left column, line 12 ; Tables 1, 2 (Family: none)	1-2, 4, 6, 8, 12 3, 5, 7, 9-11												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 6 July, 1999 (06. 07. 99)		Date of mailing of the international search report 21 July, 1999 (21. 07. 99)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01349

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-30211, B (Kanebo, Ltd.), 1 July, 1987 (01. 07. 87), Claim 1 & EP, 83029, B & US, 4454298, A & KR, 8602051, B	5
X Y	JP, 50-48435, A (United Aircraft Corp.), 30 April, 1975 (30. 04. 75), Page 1, right column, line 15 to page 2, upper left column, line 1, upper right column, lines 13 to 17 ; page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper left column, line 1 ; Fig. 1 (Family: none)	14-18, 21-22 13, 19-20
X Y	JP, 10-12246, A (Du Pont K.K.), 16 January, 1998 (16. 01. 98), Claims ; Par. No. [0014] ; Fig. 1 & WO, 9750138, A	14-18, 21-22 13, 19-20
PX PY	JP, 10-79260, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 March, 1998 (24. 03. 98), Claims 1, 5 ; Par. Nos. [0019], [0028] ; Fig. 3 (Family: none)	14-15, 17-18, 22 13, 16, 19-21

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01349

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ H01M 8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ H01M 8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-1999
日本国登録実用新案公報 1994-1999
日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 60-246568, A (株式会社富士電機総合研究所等), 06. 12月. 1985 (06. 12. 85), 特許請求の範囲、第1表 (ファミリーなし)	1-2, 4, 8, 12 3, 5-7, 9-11
X Y	J P, 59-213610, A (昭和電工株式会社), 03. 12月. 1984 (03. 12. 84), 特許請求の範囲、第2頁上左欄第13行-同頁下左欄第15行、第3頁上右欄第12行-同頁下左欄第18行 (ファミリーなし)	1-2, 4, 7-8, 12 3, 5-6, 9-11
X Y	J P, 62-260709, A (川崎製鉄株式会社), 13. 11月. 1987 (13. 11. 87), 特許請求の範囲、第2頁上左欄第3-10行、第2頁下右欄第11行-第3頁上左欄第12行、	1-2, 4, 6, 8, 12 3, 5, 7, 9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06. 07. 99

国際調査報告の発送日
21.07.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
榎原 貴子

4 X 9 4 4 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	第1-2表 (ファミリーなし)	
Y	JP, 62-30211, B (鐘紡株式会社), 01. 7月. 1987 (01. 07. 87), 特許請求の範囲請求項1&EP, 83029, B&US, 4454298, A&KR, 8602051, B	5
X Y	JP, 50-48435, A (ユナイテッド・エアクラフト・コーポレーション), 30. 4月. 1975 (30. 04. 75), 第1頁右欄第15行-第2上左欄第1行、第2頁上右欄第13-17行、第2頁右下欄第9行-第3頁上左欄第1行、第1図 (ファミリーなし)	14-18, 21-22 13, 19-20
X Y	JP, 10-12246, A (デュポン株式会社), 16. 1月. 1998 (16. 01. 98), 特許請求の範囲、【0014】、第1図&WO, 9750138, A	14-18, 21-22 13, 19-20
PX PY	JP, 10-79260, A (三洋電機株式会社), 24. 3月. 1998 (24. 03. 98), 特許請求の範囲請求項1及び5、【0019】、【0028】、第3図 (ファミリーなし)	14-15, 17-18, 22 13, 16, 19-21

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.